

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-237302

(43)Date of publication of application : 23.08.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2001-033552

(71)Applicant : UCHIDA ISAMU

(22)Date of filing : 09.02.2001

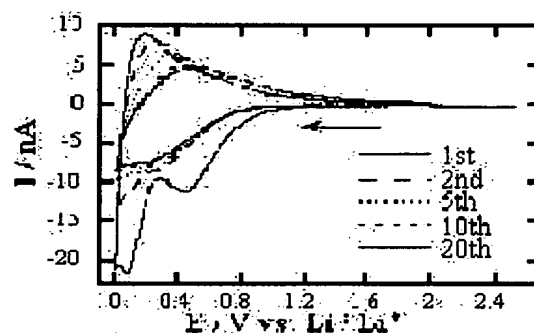
(72)Inventor : UCHIDA ISAMU
NAGaura TORU
UMEDA MINORU
DOTSUKO KAORU
FUJITA ARIYOSHI

(54) LITHIUM ION SECONDARY BATTERY WHEREIN NATURAL PRODUCT- ORIGINATED CARBON IS USED AS NEGATIVE ELECTRODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium ion secondary battery wherein an inexpensive and a new carbonaceous material which lithium ion is reversibly inserted into and discharged from is used as a negative electrode.

SOLUTION: By using the natural product-originated carbon, especially by using bamboo Bincho charcoal as the negative electrode material, the new and inexpensive lithium ion secondary battery can be realized which is superior in a charge-discharge capacity and stability of repetitive uses, and which has the same high-performance as that of a lithium ion secondary battery using a conventional carbonaceous material.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The rechargeable lithium-ion battery characterized by the positive electrode, the nonaqueous solution electrolytic solution, and coming to have the negative electrode which used electrochemically occlusion and the natural product origin carbon which may be emitted for the lithium ion as an active principle on the charge collector at least.

[Claim 2] The rechargeable lithium-ion battery according to claim 1 characterized by natural product origin carbon being a bamboo-goods Bincho charcoal.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the rechargeable lithium-ion battery which used natural product origin carbon for the negative electrode about a rechargeable lithium-ion battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, pocket devices, such as a cellular phone, and a laptop computer or a camcorder/movie, have been forming the big commercial scene. As a power source used for these pocket device, the request to the rechargeable battery which has a light weight, small, and a high energy consistency is strong. A rechargeable lithium-ion battery is predominant at these points as compared with other rechargeable batteries, and active researches and developments are done. As a noncommercial use, although the rechargeable battery which used the metal lithium for the negative electrode might temporarily be developed for communication equipment, it had the important problem of spoiling the safety and cell engine performance of a cell, by generation of the dendrite (resin-like crystal) which deposits on a negative-electrode front face, or a granular lithium [activity again] etc. at the time of charge. For this reason, the policy of examining the electrolytic solution as are indicated by JP,4-286864,A and it is indicated by the negative electrode at JP,4-56078,A, using a lithium alloy has been taken.

[0003] On the other hand, in order to improve this, occlusion of the lithium in a charge-and-discharge process was performed between layers, and using the carbonaceous ingredient which can prevent a deposit of a lithium metal as a negative electrode was found out. it is shown by JP,4-237949,A in it -- as -- lower degree of crystallinity and lower specific gravity, such as graphite carbon, such as giant-molecule carbide, corks, a carbon fiber, coal and a petroleum pitch baking object, and a meso carbon micro bead, and Raman - the spectrum and the carbonaceous object defined with the property of specific surface area and others are proposed. Moreover, it is indicated that it is good to use a graphite with the highest degree of crystallinity for JP,57-208079,A as a carbonaceous object. However, since a graphite uses the intercalation of a under [the graphite crystal of a lithium ion] as a principle of charge and discharge, while it may say that the capacity of 372 or more mAh/g computed from LiC₆ of the maximum lithium installation compound is not obtained, it is reported that a bigger capacity than geometric capacity 372 mAh/g of a graphite is shown, and the carbonaceous object with very few crystallization parts calcinated below 950 degrees C attracts [**** / .] attention as a capacity increasing method.

[0004] Researches and developments of low-pricing of the such [on the other hand] high performance rechargeable lithium-ion battery are done wholeheartedly. LiMn₂O₄ as a positive-electrode ingredient succeeds in compressing a positive-active-material price at a stretch 1/10 or less compared with conventional LiCoO₂, and practical use is especially partly presented with it. However, the example for which research was done from a viewpoint of cost to the charge of negative-electrode material until now is hardly found. Although graphite carbon, such as giant-molecule carbide, corks, a carbon fiber, coal and a petroleum pitch baking object, and a meso carbon micro bead, is proposed and used for the charge of negative-electrode material which can carry out the ejection and insertion of the lithium ion reversibly as mentioned above, all have an expensive raw material or the processing temperature at the time of manufacture is pulling up cost at the elevated temperature. Thus, it waited eagerly for the appearance of the cheap ingredient which can carry out the ejection and insertion of the lithium ion reversibly with the new negative-electrode ingredient for rechargeable lithium-ion batteries.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The first purpose of this invention is to offer the new charge of negative-electrode material which carries out the ejection and insertion of the lithium ion. The second

purpose of this invention is to offer the cheap charge of negative-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries. The third purpose of this invention is to offer the rechargeable lithium-ion battery which was repeatedly excellent in operating stability using the new ingredient to apply.

[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention persons repeated examination focusing on the new charge of negative-electrode material, in order to solve said technical problem. (1) -- at least, the rechargeable lithium-ion battery characterized by coming to have a positive electrode, the nonaqueous solution electrolytic solution, and the negative electrode that used electrochemically occlusion and the natural product origin carbon which may be emitted for the lithium ion as an active principle on the charge collector, and the rechargeable lithium-ion battery given in (1) characterized by (2) natural-product origin carbon being a bamboo-goods Bincho charcoal found out solving the aforementioned technical problem, and resulted in completion of this invention. [consequently,]

[0007] That is, the persons from this application book found out that natural product origin carbon could carry out the ejection and insertion of the lithium ion for the first time, and it succeeded in using it as a negative electrode for rechargeable lithium-ion batteries. This carbon material is completely new as a charge of rechargeable lithium-ion battery material. Moreover, many of these ingredients can come to hand cheaply compared with the carbon material conventionally used for the negative electrode for rechargeable lithium-ion batteries, and it is contributed to low-pricing of a rechargeable lithium-ion battery. Furthermore, invention-in-this-application persons found out that a charge-and-discharge property and the thing which is not inferiority in a property repeatedly were in natural product origin carbon as compared with the carbon material put in practical use, and resulted it in completion of this invention.

[0008]

[Embodiment of the Invention] The natural product origin carbon said to this invention is matter which uses as a principal component the carbon which carbonized and obtained them by using plants, a fungus, besides an animal, etc. as a raw material. Although a leaf, a trunk, a branch, a root and a petal, fruits, and a seed will specifically serve as a raw material if it becomes plants, the cellulose and fats and oils which processed thru/or extracted them also serve as a raw material. As for a fungus, its whole serves as a raw material. About an animal, starch, fats and oils, etc. can serve as a raw material. These natural products can be carbonized and the carbon material of the natural product origin can be obtained. As the approach of carbonization, it can carry out by heat-treating under 10-7-105Pa of oxygen tension under high pressure, ordinary pressure, or reduced pressure. Whenever [stoving temperature] will have preferably desirable 1300 degrees C or less 3200 degrees C or less, if economic effectiveness is taken into consideration.

[0009] Thus, unlike carbon materials conventionally proposed as a negative-electrode ingredient for rechargeable lithium-ion batteries, such as a graphite and carbon black, the natural product origin carbon obtained is a new material.

[0010] The natural product origin carbon obtained as mentioned above needs to grind and classify preferably the mean particle diameter of 5-100 micrometers at 10-50 micrometers, in order to present use as a charge of negative-electrode material of this invention. For that, the carbon material which has a suitable particle size and particle size distribution using well-known grinding equipment, such as a ball mill, attritor, a vibration mill, a planetary mill, and a jet mill, and the classifier represented by the screen can be obtained.

[0011] The manufacture approach of the cell of the invention in this application is explained below. 1-100 micrometers of carbon materials of the natural product origin described in the top are preferably ground in the range of 5-50-micrometer mean particle diameter still more preferably, and a binder, a solvent, etc. are added to this grinding object, consider as the shape of a slurry, and let a slurry be an electrode by applying and drying at the substrate of metal charge collectors, such as copper foil. Moreover, this electrode material can also be fabricated by approaches, such as roll forming and compression molding, in the configuration of an electrode as it is.

[0012] Although all well-known things can use a charge collector if it is the quality of the material which has electronic conduction nature, its non-corrosive quality of the material is especially desirable. As such the quality of the material, although conductive carbon, gold, platinum, stainless steel, etc. are mentioned, stainless steel is used suitably. The configuration of a charge collector has the shape of a foil, and a practical porous body.

[0013] The electrolytic solution is received as a binder which can be used for the above-mentioned purpose. Stable polyethylene, Polypropylene, polyethylene terephthalate, aromatic polyamide, Resin system giant molecules, such as a cellulose, styrene-butadiene rubber, polyisoprene rubber, Rubber-like giant molecules, such as butadiene rubber and ethylene-propylene rubber, a styrene butadiene styrene block copolymer, The

hydrogenation object, a styrene isoprene styrene block copolymer, Thermoplastic-elastomer-like giant molecules, such as the hydrogenation object, syndiotactic 12-polybutadiene, Elasticity resin-like macromolecules, such as an ethylene-vinylacetate copolymer, and a propylene, an alpha olefin (carbon numbers 2-12) copolymer, The giant-molecule constituent which has the ion conductivity of fluorine system giant molecules, such as polyvinylidene fluoride, polytetrafluoroethylene, and a polytetrafluoroethylene ethylene copolymer, alkali-metal ion, especially a lithium ion is mentioned.

[0014] The system which compounded lithium salt or the alkali-metal salt which makes a lithium a subject with high molecular compounds, such as the bridge formation withers height molecule of polyether system high molecular compounds, such as polyethylene oxide and polypropylene oxide, and a polyether compound, polyepichlorohydrin, poly FOSUFAZEN, a polysiloxane, a polyvinyl pyrrolidone, poly vinylidene carbonate, and a polyacrylonitrile, as a giant molecule which has the above-mentioned ion conductivity, or the system which blended with this the organic compound which has high dielectric constants, such as propylene carbonate, ethylene carbonate, and gamma-butyrolactone, can be used. 10 to 5 or more S/cm of ion conductivity in such a room temperature of an ion conductivity macromolecule constituent is 10 to 3 or more S/cm still more preferably preferably.

[0015] As a solvent for distributing and carrying out coating of the above-mentioned carbon material for negative electrodes, although which solvent may be used, what can dissolve or distribute this binder is used preferably. As such a solvent, the mixed solvent containing an organic solvent independent or these solvents, such as N-methyl pyrrolidone, dimethyl formamide, dimethylacetamide, dimethyl sulfoxide, a cyclohexanone, an acetone, 2-butanone, and methyl isobutyl ketone, is used suitably.

[0016] A binder can be added for the above-mentioned natural product origin carbon material if needed, and coating liquid can be prepared with the above-mentioned solvent using well-known distributed equipment and/or mixed equipment. Thus, the prepared coating liquid can be applied on a charge collector using well-known coating means including a blade coat, a wire bar coat, a spin coat, a spray coat, immersion coating, and a bead coat. moreover, the electro statics PURED position (ESD) which impresses electric field between the heated charge collector and the nozzle containing coating liquid, and performs film production and heat-treatment to coincidence -- law is also used preferably. The liquid applied on the charge collector is heat-treated, and forms electrochemically occlusion and the negative-electrode plate which may be emitted for a lithium ion.

[0017] In this way, a rechargeable lithium-ion battery is constituted combining the separator which are other cell components about the electrolytic solution explained below to be the produced negative-electrode plate and a positive-electrode plate, a gasket, a charge collector, an obturation plate, a cel case, etc. Although especially a producible cell is not limited, telescopic, a square shape, a coin mold, etc. put a charge collector and a negative-electrode ingredient on a cel floor plate fundamentally, and they put a positive electrode so that the electrolytic solution and a separator may be further countered with a negative electrode on it, and it uses them as a rechargeable battery in total in a gasket and an obturation plate.

[0018] As a non-aqueous solvent which can be used for the electrolytic solutions, the independence of organic solvents, such as propylene carbonate, ethylene carbonate, diethyl carbonate, dimethyl carbonate, ethyl methyl carbonate, 1, 2-dimethoxyethane, gamma-butyrolactone, tetrahydrofuran, tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, sulfolane, 1, and 3-dioxolane, or the thing which mixed two or more kinds can be used.

[0019] these solvents -- about [0.5-2.0M] LiClO_4 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , and LiAsF_6 etc. -- an electrolyte is dissolved and it considers as the electrolytic solution. Moreover, the solid polymer electrolyte which is the conductor of alkali-metal cations, such as a lithium ion, can also be used. Although especially the ingredient of a positive-electrode object is not limited, it is desirable to consist alkali-metal cations, such as a lithium ion, of occlusion and a metal chalcogen compound which can be emitted at the time of charge and discharge. As such a metal chalcogen compound, the oxide of vanadium, the sulfide of vanadium, the oxide of molybdenum, the sulfide of molybdenum, the oxide of manganese, the oxide of chromium, the oxide of titanium, the sulfides of titanium and these multiple oxides, a compound sulfide, etc. are mentioned. Preferably, they are Cr_3O_8 , V_2O_5 , V_5O_{13} , VO_2 , Cr_2O_5 , MnO_2 , TiO_2 , MoV_2O_8 , $\text{TiS}_2\text{V}_2\text{S}_5$, MoS_2 , MoS_3VS_2 , $\text{Cr}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}_2$, and $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}_2$ grade. Moreover, LiMY_2 (for M, the transition metals Y, such as Co and nickel, are chalcogen compounds, such as O and S), LiM_2Y_4 (M is Mn and Y is O) and WO_3 etc. -- an oxide, CuS , $\text{Fe}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}_2$, and $\text{Na}_{0.1}\text{CrS}_2$ etc. -- a sulfide -- NiPS_3 and FePS_3 etc. -- Lynn, a sulfur compound, VSe_2 , and NbSe_3 etc. -- a selenium compound etc. can also be used. Like negative-electrode material, it mixes with a binder, and these are applied on a charge collector, and let them be positive-electrode plates.

[0020] A function is discovered by the separator holding the electrolytic solution being the ingredient which was generally excellent in solution retention, for example, using a nonwoven fabric, a porous film, etc. of polyolefine system resin, and infiltrating the above-mentioned electrolytic solution.

[0021]

[Example] Next, although an example explains this invention to a detail, an example is for explaining this invention in detail, and it does not need to refuse that this invention does not receive any constraint according to these examples, either.

[0022] (Example -1) After grinding a commercial bamboo-goods Bincho charcoal lightly by the planetary mill, while sifting out, the particle of the diameter of 35 micrometer was taken out from from. It was immersed in the electrolytic solution which consists this particle of ethylene carbonate and propylene carbonate 1:1 volume ratio containing one mol [1.] lithium perchlorate, and the current-potential curve by the potential sweep method was measured using the lithium metallic foil which served as the platinum-rhodium-alloy filament with a diameter of 35 micrometers to the actuation pole, and served as the reference pole to the counter electrode. At this time, the operation pole measured by making a target carbon particle contact using the x-y-z stage of a minute actuation mold. Measurement was performed all over the dry box of -50 degrees C or less of dew-points. The detail of a measuring method is described to electrochemical -, and the - solid-state Letters volume [3rd] No. 3 125 pages.

[0023] The current-potential curve (cyclic voltamogram) measured in this way is shown in drawing 1 . In the potential region of 1V-0V, the insertion of a lithium ion based on the negative current at the time of a ***** potential scan and the desorption of a lithium ion based on the forward current at the time of a ***** [you] scan were observed, and it became clear that this bamboo Bincho charcoal can carry out the ejection and insertion of the lithium ion continuously for the first time. The time amount which carried out the potential scan of the negative current of drawing 1 is integrated, the amount of lithium ion insertion charges is calculated, and time quadrature of the forward current can be carried out, and the amount of lithium ion desorption charges can be calculated. A charge-and-discharge ratio is defined as change of the discharge capacity expressed with the following formula from this amount Q of charges.

[0024]

[Formula 1] $\text{Change} = Q_{Nth} / Q_{1st}$ [0025] of discharge capacity

[Formula 2] $\text{Charge-and-discharge ratio} = Q_{\text{discharge}} / Q_{\text{charge}}$ [0026] In an upper type, Q_{1st} expresses the charge in which charge carried out the afterdischarge by the first potential scan, and Q_{Nth} expresses the charge in which charge carried out the afterdischarge by the potential scan of eye N time. Moreover, Q_{charge} and $Q_{\text{discharge}}$ express the charge respectively charged by the potential scan of eye N time, and the charge which discharged the back. Thus, the measured value is shown in Table 1.

[0027] (Example -1 of a comparison) The current-potential curve of a particle with a diameter of 30 micrometers was measured like the example -1 except having used the graphitization meso carbon micro bead (2800-degree-C baking) instead of the carbon particle used in the example -1. As for this ingredient, the use as a negative-electrode ingredient for rechargeable lithium-ion batteries is proposed conventionally. The reversible good cyclic voltamogram was obtained very much as a result of measurement. It turning out that a lithium ion carries out ejection and insertion to this carbon material reversibly, and being conventionally used suitably as a negative-electrode ingredient for rechargeable lithium-ion batteries from this, was proved anew. Moreover, like an example -1, change and the charge-and-discharge ratio of discharge capacity are measured, and it is shown in Table 1.

[0028] (Example -2 of a comparison) The current-potential curve of a particle with a diameter of 30 micrometers was measured like the example -1 except having used the graphitization meso carbon micro bead (1000-degree-C baking) instead of the carbon particle used in the example -1. As for this ingredient, the use as a negative-electrode ingredient for rechargeable lithium-ion batteries is proposed conventionally. The reversible good cyclic voltamogram was obtained like drawing 1 as a result of measurement. It turning out that a lithium ion carries out ejection and insertion to this carbon material reversibly, and being conventionally used suitably as a negative-electrode ingredient for rechargeable lithium-ion batteries from this, was proved anew. Moreover, like an example -1, change and the charge-and-discharge ratio of discharge capacity are measured, and it is shown in Table 1.

[0029] (Example -2) The current-potential curve of a particle with a diameter of 35 micrometers was measured like the example -1 except having used the Bincho charcoal instead of the carbon particle used in the example -1. As a result of measurement, the reversible good cyclic voltamogram was obtained like drawing 1 , and it became clear that this Bincho charcoal can carry out the ejection and insertion of the lithium ion continuously for the first time. Moreover, like an example -1, change and the charge-and-

discharge ratio of discharge capacity are measured, and it is shown in Table 1.

[0030] (Example -3) The current-potential curve of a particle with a diameter of 35 micrometers was measured like the example -1 except having used the BAMBU ceramics instead of the carbon particle used in the example -1. As a result of measurement, the reversible good cyclic voltamogram was obtained like drawing 1, and it became clear that this BAMBU ceramics can carry out the ejection and insertion of the lithium ion continuously for the first time. Moreover, like an example -1, change and the charge-and-discharge ratio of discharge capacity are measured, and it is shown in Table 1.

[0031]

[Table 1]

		1 回目(%)	2 回目(%)	3 0 回目(%)
実施例 - 1	放電容量の変化	(1 0 0)	9 6	5 3
	充放電比	5 1	8 7	6 6
比較例 - 1	放電容量の変化	(1 0 0)	9 2	4 4
	充放電比	8 3	9 7	8 3
比較例 - 2	放電容量の変化	(1 0 0)	8 9	5 7
	充放電比	8 2	9 3	7 9
実施例 - 2	放電容量の変化	(1 0 0)	9 6	6
	充放電比	3 6	7 7	1 3
実施例 - 3	放電容量の変化	(1 0 0)	1 2 0	7
	充放電比	8	3 0	1 5

[0032] Table 1 shows that the natural product origin carbon which was used for the example and which can come to hand cheaply is known for the first time, and that the ejection and insertion of the ejection and insertion of a lithium ion can be carried out reversibly can use it for the negative electrode of a rechargeable lithium-ion battery. It turns out that there is especially no bamboo Bincho charcoal used for the example -1 from Table 1 inferiority compared with the ingredient of the example of a comparison proposed by the negative electrode of a rechargeable lithium-ion battery from the former. Then, next the actual rechargeable battery cel was produced and the charge and discharge test of a cell was performed.

[0033] The N-methyl pyrrolidone 6 weight section was respectively added for the carbon material 9 weight section used for the example -1, the example -1 of a comparison, and the example -2 of a comparison with the polyvinylidene fluoride 1 weight section, it kneaded well with the mortar, and the slurry was produced. Doctor blade coating of this was carried out on the copper foil charge collector, the vacuum drying was carried out at 110 degrees C for 12 hours, and the negative electrode for rechargeable lithium-ion batteries was produced. To the negative electrode obtained in this way, the electrolytic solution was inserted, the cel made to counter a lithium metal electrode was produced, and the charge and discharge test was performed. What dissolved lithium perchlorate in the solvent which mixed ethylene carbonate and propylene carbonate by the ratio of a capacity factor 1:1 at a rate of 1 mol/L was used for the electrolytic solution. The assembly of a cel was performed in the glove compartment which filled super-dry air. Measurement was started, after leaving it for 2 hours so that the electrolytic solution might sink into a negative electrode enough after the assembly of a cel.

[0034] The charge and discharge test was performed by the constant current charge-and-discharge method. It doped until the potential difference between poles was set to 0V by current density 0.1 mA/cm², and the dedope was performed until it became between poles subsequently to potential difference 1.5V. The charge and discharge of a 3 cycle repeat were performed, and dedope capacity was measured. A measurement result is shown in Table 2.

[0035]

[Table 2]

負極に用いた炭素材料	電池の負極基準の放電容量 (mAh/g)		
	1 サイクル目	2 サイクル目	3 サイクル目
実施例－１の炭素材料	1 8 4	1 9 1	2 0 2
比較例－１の炭素材料	2 6 4	2 6 3	2 6 2
比較例－２の炭素材料	5 9 0	2 2 8	2 3 3

[0036] Although there is less discharge capacity of the rechargeable battery using the carbon material of the example -1 of a comparison than the geometric capacity of a graphite, it is well in agreement with the report value of a publication at journal OBU electrochemical society magazine 142-volume 1041 pages. From this, it is thought that these cells and the evaluation property of those are what can place reliance. Moreover, the cell which used the bamboo Bincho charcoal of an example -1 shows the property which is completely equal as compared with the carbon material which is proposed conventionally and used. Therefore, it is clear that the cell which has the engine performance equivalent to the conventional cell using the new and cheap carbon material to apply is producible.

[0037]

[Effect of the Invention] This invention offers the rechargeable lithium-ion battery which used the new negative-electrode ingredient by using the natural product origin carbon which is not proposed by the negative electrode until now. Moreover, since this natural product origin carbon material can come to hand very cheaply as compared with the charge of negative-electrode material currently used from the former, it offers a cheap rechargeable lithium-ion battery. Furthermore, if a bamboo Bincho charcoal is used as natural product origin carbon, the rechargeable lithium-ion battery excellent in repeat use stability equivalent to the conventional ingredient will be offered.

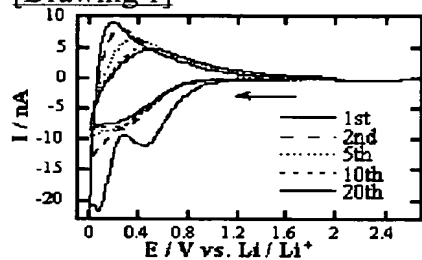
[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-237302

(P2002-237302A)

(43) 公開日 平成14年8月23日 (2002.8.23)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

5 H 0 2 9

4/02

4/02

D 5 H 0 5 0

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-33552(P2001-33552)

(71) 出願人 599029947

(22) 出願日 平成13年2月9日 (2001.2.9)

内田 勇

特許法第30条第1項適用申請有り 平成12年9月30日
日本化学会発行の「化学系7学協会連合東北地方大会
講演予稿集」に発表

仙台市太白区八木山本町1-32-4

(72) 発明者 内田 勇

宮城県仙台市太白区八木山本町一丁目32-4

(72) 発明者 永浦 亨

福岡県福岡市南区檜原二丁目42-24

(72) 発明者 梅田 実

宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地8-206

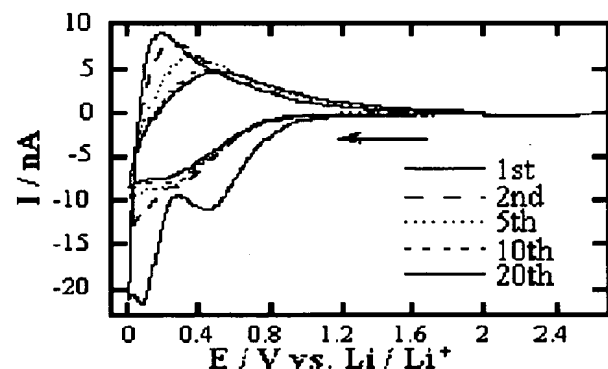
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 天然物由来炭素を負極に用いたリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウムイオンを可逆的に脱挿入しうる安価かつ新規な炭素材料を負極に使用したリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 天然物由来炭素、とりわけ竹備長炭を負極材料として使用することにより、新規かつ安価でありさらに従来の炭素材料を用いたリチウムイオン二次電池と同等の高性能を有する充放電容量ならびに繰り返し使用の安定性に優れたリチウムイオン二次電池を実現することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも正極と、非水溶液電解液と、集電体上にリチウムイオンを電気化学的に吸蔵・放出し得る天然物由来炭素を有効成分として用いた負極を有してなることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項2】 天然物由来炭素が竹製備長炭であることを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオン二次電池に関し、特に負極に天然物由来炭素を使用したリチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話やラップトップコンピュータ、或いはカメラ一体型VTRなどの携帯機器が大きな市場を形成してきている。これら携帯機器に用いる電源として、軽量、小型、高エネルギー密度を有する二次電池への要望が強い。リチウムイオン二次電池はこれらの点で他の二次電池に比較して優位性があり、活発な研究開発が行われている。金属リチウムを負極に使用した二次電池は、民生用としては、一時期、通信機器用に開発されたことはあるが、充電時、負極表面に析出するデンドライト（樹脂状結晶）、或いはまた活性な粒状のリチウムの生成などにより、電池の安全性と電池性能を損なうという重要な問題があった。このため、特開平4-286864号公報で開示されているように負極にリチウム合金を使うとか、特開平4-56078号公報に開示されているように電解液を検討するなどの方策が取られてきた。

【0003】一方、これを改良するため充放電過程におけるリチウムの吸蔵を層間で行い、リチウム金属の析出を防止できる炭素質材料を負極として使用することが見いだされた。その中には、特開平4-237949号公報で示されるように高分子炭化物、コークス、炭素繊維、石炭及び石油ピッチ焼成物、メソカーボンマイクロビーズ等の黒鉛質炭素など、より低い結晶化度と比重、ラマン分光、比表面積その他の特性により定義される炭素質物が提案されている。また、特開昭57-208079号公報には炭素質物としては最も結晶化度が高い黒鉛を使用するとよいことが開示されている。しかしながら、黒鉛はリチウムイオンの黒鉛結晶中へのインターカレーションを充放電の原理として使用するため、最大リチウム導入化合物の LiC_6 から算出される 372mAh/g 以上の容量が得られないということもある一方で、 950°C 以下で焼成した結晶化部分が極めて少ない炭素質物は黒鉛の理論容量 372mAh/g よりも大きな容量を示すことが報告され、容量増大法として注目を集めている。

【0004】その一方、このような高性能リチウムイオ

ン二次電池も低価格化の研究開発が鋭意行われている。とりわけ正極材料としての LiMn_2O_4 は、正極活物質価格を従来の LiCoO_2 に比べて一気に十分の一以下にまで圧縮することに成功し、一部で実用に供されている。しかしながら、負極用材料に対してこれまでコストという観点から研究が行われた例はほとんど見あたらない。上述したように、リチウムイオンを可逆的に脱挿入しうる負極用材料には、高分子炭化物、コークス、炭素繊維、石炭及び石油ピッチ焼成物、メソカーボンマイクロビーズ等の黒鉛質炭素が提案され使用されているが、いずれも原材料が高価であるか製造時の処理温度が高温でコストを引き上げている。このように、リチウムイオン二次電池用の新規な負極材料で、リチウムイオンを可逆的に脱挿入しうる安価な材料の出現が待ち望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第一の目的は、リチウムイオンを脱挿入する新規な負極用材料を提供することにある。本発明の第二の目的は、リチウムイオン二次電池用の安価な負極用材料を提供することにある。本発明の第三の目的は、かかる新規な材料を用いて繰り返し使用安定性に優れたリチウムイオン二次電池を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するために新規な負極用材料を中心に検討を重ねた。その結果、(1)少なくとも正極と、非水溶液電解液と、集電体上にリチウムイオンを電気化学的に吸蔵・放出し得る天然物由来炭素を有効成分として用いた負極を有してなることを特徴とするリチウムイオン二次電池、(2)天然物由来炭素が竹製備長炭であることを特徴とする(1)に記載のリチウムイオン二次電池が、前記の課題を解決することを見だし、本発明の完成に至った。

【0007】すなわち、本願本発者らは天然物由来炭素がリチウムイオンを脱挿入できることを初めて見だし、リチウムイオン二次電池用負極として使用することに成功した。かかる炭素材料は、リチウムイオン二次電池用材料として全く新規なものである。また、これら材料の多くは、従来リチウムイオン二次電池用負極に用いられてきた炭素材料に比べて安価に入手でき、リチウムイオン二次電池の低価格化に寄与するものである。さらに、天然物由来炭素のなかには、実用化されている炭素材料と比較して、充放電特性ならびに繰り返し特性において全く遜色ないものがあることを本願発明者らは見だして、本発明の完成に至った。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明にいう天然物由来炭素は、草木や菌類それに動物等を原料としてそれらを炭化して得た炭素を主成分とする物質のことである。具体的に

は、草木類ならば、葉、幹、枝、根、および花卉、果実、種子が原料となるが、それらを加工ないし抽出したセルロースや油脂も原料となる。菌類はそれ全体が原料となる。動物に関してはでんぷん質や油脂などが原料となりうる。これらの天然物を炭化して天然物由来の炭素材料を得ることができる。炭化の方法としては、高圧、常圧あるいは減圧下で、酸素分圧 $10^{-7} \sim 10^5$ Pa 下で加熱処理することで行うことができる。加熱温度は、経済効率を勘案するなら、 3200°C 以下、好ましくは 1300°C 以下が望ましい。

【0009】このようにして得られる天然物由来炭素は、従来リチウムイオン二次電池用負極材料として提案されてきた黒鉛やカーボンブラック等の炭素材料とは異なるものであり、新規な素材である。

【0010】以上のようにして得られる天然物由来炭素は、本発明の負極用材料として使用に供するために、平均粒径 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 50 \mu\text{m}$ に粉碎・分級する必要がある。このためには、ボールミル、アトライター、振動ミル、遊星ミル、ジェットミル等公知の粉碎装置と篩に代表される分級装置を用いて適切な粒径ならびに粒径分布を持つ炭素材料を得ることができる。

【0011】本願発明の電池の製造方法について、次に説明する。上で述べた天然物由来の炭素材料を、好ましくは $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは平均粒径 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲に粉碎し、該粉碎物に結着剤、溶媒等を加えて、スラリー状とし、銅箔等の金属製集電体の基板にスラリーを塗布・乾燥することで電極とする。また、該電極材料をそのままロール成形、圧縮成形等の方法で電極の形状に成形することもできる。

【0012】集電体は、電子伝導性を有する材質であれば公知のものが全て使用できるが、とりわけ非腐食性の材質が好ましい。このような材質としては、導電性カーボン、金、白金、ステンレス等が挙げられるが、ステンレスが好適に使用される。集電体の形状は、箔状あるいは多孔質体が実用的である。

【0013】上記の目的で使用できる結着剤としては、電解液に対して安定な、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド、セルロース等の樹脂系高分子、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子、シンジオタクチック 1,2-ポリブタジエン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ α -オレフィン（炭素数 2～12）共重合体等の軟質樹脂状高分子、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子、ア

ルカリ金属イオン、特にリチウムイオンのイオン伝導性を有する高分子組成物が挙げられる。

【0014】上記のイオン伝導性を有する高分子としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物、ポリエーテル化合物の架橋体高分子、ポリエピクロロヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリビニルピロリドン、ポリビニリデンカーボネート、ポリアクリロニトリル等の高分子化合物に、リチウム塩、またはリチウムを主体とするアルカリ金属塩を複合させた系、あるいはこれに炭酸プロピレン、炭酸エチレン、 γ -ブチロラクトン等の高い誘電率を有する有機化合物を配合した系を用いることができる。この様な、イオン伝導性高分子組成物の室温におけるイオン導電率は、好ましくは 10^{-5} S/cm 以上、さらに好ましくは 10^{-3} S/cm 以上である。

【0015】上記の負極用炭素材料を分散して塗工するための溶媒としては、いずれの溶媒を用いても良いが、該結着剤を溶解ないしは分散することができるものが好ましく使用される。このような溶媒としては、N-メチルピロリドン、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルフォキシド、シクロヘキサノン、アセトン、2-ブタノン、メチルイソブチルケトン等の有機溶媒単独ないしはこれら溶媒を含む混合溶媒が好適に使用される。

【0016】上記の天然物由来炭素材料を必要に応じて結着剤を加え、上記の溶媒とともに、公知の分散装置および/または混合装置を用いて、塗工液を調合することができる。このようにして準備された塗工液は、ブレードコート、ワイヤーバーコート、スピンコート、スプレーコート、浸漬塗工、ビードコートをはじめとする公知の塗工手段を用いて集電体上に塗布することができる。また、加熱した集電体と塗工液を含むノズル間に電界を印加して製膜と加熱処理を同時に行うエレクトロスタティックスプレーディポジション（ESD）法も、好ましく使用される。集電体上に塗布された液は加熱処理されることで、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵・放出し得る負極板を形成する。

【0017】こうして作製した負極板と以下に説明する電解液、正極板を、その他の電池構成要素であるセパレータ、ガasket、集電体、封口板、セルケース等と組み合わせてリチウムイオン二次電池を構成する。作製可能な電池は筒型、角型、コイン型等特に限定されるものではないが、基本的にはセル床板上に集電体と負極材料を乗せ、その上に電解液とセパレータを、さらに負極と対向するように正極を乗せ、ガasket、封口板と共にかしめて二次電池とする。

【0018】電解液用に使用できる非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、 γ -ブチ

ロラクトン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、1,3-ジオキソラン等の有機溶媒の単独、または二種類以上を混合したものを用いることができる。

【0019】これらの溶媒に0.5~2.0M程度の LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 等の電解質を溶解して電解液とする。また、リチウムイオン等のアルカリ金属カチオンの導電体である高分子固体電解質を、用いることもできる。正極体の材料は、特に限定されないが、リチウムイオンなどのアルカリ金属カチオンを充放電時に吸蔵、放出できる金属カルコゲン化合物からなることが好ましい。その様な金属カルコゲン化合物としては、バナジウムの酸化物、バナジウムの硫化物、モリブデンの酸化物、モリブデンの硫化物、マンガンの酸化物、クロムの酸化物、チタンの酸化物、チタンの硫化物及びこれらの複合酸化物、複合硫化物等が挙げられる。好ましくは、 Cr_3O_8 、 V_2O_5 、 V_5O_{13} 、 VO_2 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 、 TiO_2 、 MoV_2O_8 、 $\text{TiS}_2\text{V}_2\text{S}_5\text{MoS}_2$ 、 MoS_3VS_2 、 $\text{Cr}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}_2$ 、 $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}_2$ 等である。また、 LiMY_2 （Mは、Co、Ni等の遷移金属YはO、S等のカルコゲン化合物）、 LiM_2Y_4 （MはMn、YはO）、 WO_3 等の酸化物、 CuS 、 $\text{Fe}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}_2$ 、 $\text{Na}_{0.1}\text{CrS}_2$ 等の硫化物、 NiPS_3 、 FePS_3 等のリン、硫黄化合物、 VSe_2 、 NbSe_3 等のセレン化合物等を用いることもできる。これらを負極材と同様、結着剤と混合して集電体の上に塗布して正極板とする。

【0020】電解液を保持するセパレータは、一般的に保液性に優れた材料であり、例えば、ポリオレフィン系樹脂の不織布や多孔性フィルムなどを使用して、上記電解液を含浸させることで機能を発現する。

【0021】

【実施例】次に実施例により本発明を詳細に説明するが、実施例は本発明を詳しく説明するためのものであり、本発明がこれらの実施例によってなんらの制約も受けないことは断るまでもない。

【0022】（実施例-1）市販の竹製備長炭を遊星ミルで軽く粉碎した後、篩い分けした中から $35\mu\text{m}$ 径の粒子を取り出した。この粒子を1モル/リットルの過塩素酸リチウムを含むエチレンカーボネートとプロピレンカーボネート1:1体積比よりなる電解液に浸漬し、作動極に直径 $35\mu\text{m}$ の白金-ロジウムフィラメント、対極に参照極をかねたリチウム金属箔を用いて、電位走査法による電流-電位曲線の測定を行った。このとき、作用極は微小動作型のx-y-zステージを用いて、目標とする炭素粒子に接触させて測定を行った。測定は、露点 -50°C 以下のドライボックス中で行った。測定方法の詳細については、エレクトロケミカル・アンド・ソリッドステート・レターズ誌第3巻第3号125頁に記述

してある。

【0023】かくして測定された電流-電位曲線（サイクリックボルタモグラム）を、図1に示す。 $1\text{V}\sim 0\text{V}$ の電位域において卑方向電位走査時の負電流に基づくリチウムイオンの挿入と、貴方向電位走査時の正電流に基づくリチウムイオンの脱離が観測され、この竹備長炭がリチウムイオンを連続的に脱挿入できることが、はじめて明らかとなった。図1の負電流を電位走査した時間で積分しリチウムイオン挿入電荷量を求め、また正電流を時間積分してリチウムイオン脱離電荷量を求めることができる。この電荷量Qから次の式で表される放電容量の変化と、充放電比が定義される。

【0024】

【数式1】 放電容量の変化 $=Q_{\text{nth}}/Q_{\text{1st}}$

【0025】

【数式2】 充放電比 $=Q_{\text{discharge}}/Q_{\text{charge}}$

【0026】上式において、 Q_{1st} は一回目の電位走査で充電の後放電した電荷を表し、 Q_{nth} はN回目の電位走査で充電の後放電した電荷を表す。また、 Q_{charge} と $Q_{\text{discharge}}$ は各々N回目の電位走査で充電した電荷と、そのあと放電した電荷を表す。このようにして測定した値を、表1に示す。

【0027】（比較例-1）実施例-1で使用した炭素粒子の代わりに黒鉛化メソカーボンマイクロビーズ（ 2800°C 焼成）を用いた以外は、実施例-1と同様に直径 $30\mu\text{m}$ の粒子の電流-電位曲線の測定を行った。この材料は、従来より、リチウムイオン二次電池用負極材料としての使用が提案されている。測定の結果、非常に可逆性の良好なサイクリックボルタモグラムが得られた。このことから、この炭素材料にリチウムイオンが可逆的に脱挿入することが分かり、従来よりリチウムイオン二次電池用負極材料として好適に使用されていることが改めて証明された。また、実施例-1と同様にして、放電容量の変化と充放電比を測定し、表1に示す。

【0028】（比較例-2）実施例-1で使用した炭素粒子の代わりに黒鉛化メソカーボンマイクロビーズ（ 1000°C 焼成）を用いた以外は、実施例-1と同様に直径 $30\mu\text{m}$ の粒子の電流-電位曲線の測定を行った。この材料は、従来より、リチウムイオン二次電池用負極材料としての使用が提案されている。測定の結果、図1と同様に可逆性の良好なサイクリックボルタモグラムが得られた。このことから、この炭素材料にリチウムイオンが可逆的に脱挿入することが分かり、従来よりリチウムイオン二次電池用負極材料として好適に使用されていることが改めて証明された。また、実施例-1と同様にして、放電容量の変化と充放電比を測定し、表1に示す。

【0029】（実施例-2）実施例-1で使用した炭素粒子の代わりに備長炭を用いた以外は、実施例-1と同様に直径 $35\mu\text{m}$ の粒子の電流-電位曲線の測定を

行った。測定の結果、図1と同様に可逆性の良好なサイクリックボルタモグラムが得られ、この備長炭がリチウムイオンを連続的に脱挿入できることが、はじめて明らかとなった。また、実施例-1と同様に、放電容量の変化と充放電比を測定し、表1に示す。

【0030】（実施例-3）実施例-1で使用した炭素粒子の代わりにバンブーセラミックスを用いた以外は、実施例-1と同様に直径35 μ mの粒子の電流-電*

*位曲線の測定を行った。測定の結果、図1と同様に可逆性の良好なサイクリックボルタモグラムが得られ、このバンブーセラミックスがリチウムイオンを連続的に脱挿入できることが、はじめて明らかとなった。また、実施例-1と同様に、放電容量の変化と充放電比を測定し、表1に示す。

【0031】

【表1】

		1回目(%)	2回目(%)	30回目(%)
実施例-1	放電容量の変化	(100)	96	53
	充放電比	51	87	66
比較例-1	放電容量の変化	(100)	92	44
	充放電比	83	97	83
比較例-2	放電容量の変化	(100)	89	57
	充放電比	82	93	79
実施例-2	放電容量の変化	(100)	96	6
	充放電比	36	77	13
実施例-3	放電容量の変化	(100)	120	7
	充放電比	8	30	15

【0032】表1から、実施例に使用した安価に入手できる天然物由来炭素は、リチウムイオンの脱挿入を可逆的に脱挿入できることがはじめて分かり、リチウムイオン二次電池の負極に使用できることが分かる。特に、表1から、実施例-1に用いた竹備長炭は、従来からリチウムイオン二次電池の負極に提案されている比較例の材料と比べて全く遜色ないことが分かる。そこで、次に、実際の二次電池セルを作製して、電池の充放電試験を行

※チウム金属電極に対向させたセルを作製し、充放電試験を行った。電解液には、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを容量比1:1の比率で混合した溶媒に過塩素酸リチウムを1mol/Lの割合で溶解させたものを用いた。セルの組み立ては、超乾燥空気を満たしたグローブボックス内で行った。セルの組み立て後、負極に電解液が十分しみ込むよう、2時間放置してから測定を開始した。

【0034】充放電試験は、定電流充放電法によって行った。電流密度0.1mA/cm²で極間電位差が0Vになるまでドープを行い、ついで極間電位差1.5Vになるまで脱ドープを行った。繰り返し3サイクルの充放電を行い、脱ドープ容量を測定した。測定結果を表2に示す。

【0035】

【表2】

負極に用いた炭素材料	電池の負極基準の放電容量 (mAh/g)		
	1サイクル目	2サイクル目	3サイクル目
実施例-1の炭素材料	184	191	202
比較例-1の炭素材料	264	263	262
比較例-2の炭素材料	590	228	233

【0036】比較例-1の炭素材料を用いた二次電池の放電容量は黒鉛の理論容量より少ないものの、ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサイエティー誌142巻1041頁に記載の報告値とよく一致している。このことから、これらの電池およびその評価特性は、信頼

の置けるものであると考えられる。また、実施例-1の竹備長炭を使用した電池は、従来より提案され使用されている炭素材料と比較して全く遜色のない特性を示している。従って、かかる新規かつ安価な炭素材料を使用して従来の電池と同等の性能を有する電池を作製できるこ

とが明らかである。

【0037】

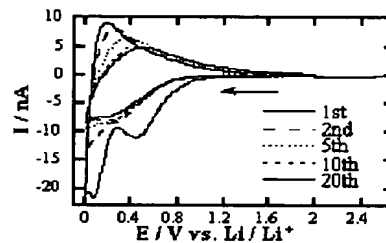
【発明の効果】本発明は、負極に今までに提案されたことのない天然物由来炭素を用いることで新規な負極材料を使用したリチウムイオン二次電池を提供するものである。また、かかる天然物由来炭素材料は、従来から使用されている負極用材料に比較してきわめて安価に入手できるため、安価なリチウムイオン二次電池を提供するも*

* のである。さらに、竹備長炭を天然物由来炭素として使用すると、従来の材料と同等の繰り返し使用安定性に優れたリチウムイオン二次電池が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本願発明実施例1の炭素材料におけるリチウムイオン充放電特性の繰り返し依存性を示す電流-電位曲線（サイクリックボルタモグラム）である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 獨古 薫
宮城県仙台市青葉区川内亀岡町60番地A O
B A 62-110
(72)発明者 藤田 有美
宮城県仙台市泉区黒松3丁目1番18-201
号

Fターム(参考) 5H029 AJ00 AK02 AK03 AK05 AL06
AM03 AM04 AM05 AM07 EJ01
EJ12
5H050 AA00 BA17 CA02 CA05 CA08
CA09 CA11 CB07 DA04 EA24